Ueber optisch aktive Ketone des Bornylens und Camphans

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Ernest Kopp

aus Basel

Ueber optisch aktive Ketone des Bornylens und Camphans

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Ernest Kopp
aus Basel

Seinem lieben Vater gewidmet

Herrn *Ernest Kopp* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 3. Juni 1924 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. In der Chemischen Anstalt der Universität Basel.
2. In der Universitätsbibliothek Basel.
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. F. Fichter.

Basel, den 3. Juni 1924.

Prof. Dr. *F. Zschokke*
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen;

von *H. Rupe.*

XVIII. Abhandlung: Die anomale Rotationsdispersion bei Ketonen;

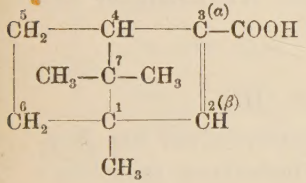
von *E. Kopp.*

Mit 2 Figuren im Text.

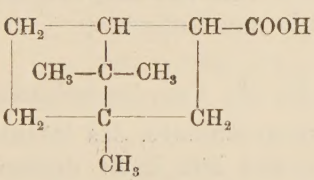
(Eingelaufen am 1. Oktober 1924.)

In der vorliegenden Untersuchung haben wir es mit einer kleinen, wohl definierten Gruppe von Verbindungen zu tun, die sich von einer ungesättigten und der dazu gehörigen gesättigten Form einer cyclischen Verbindung, von genau bekannter Konstitution ableiten: Säuren und ihre Ester, Ketone und Benzylidenverbindungen. Die Ergebnisse der optischen Untersuchung sind nach mehreren Richtungen hin wichtig geworden.

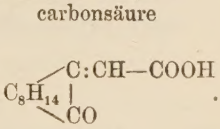
Formel I:
Bornylencarbonsäure



Formel III:
Camphancarbonsäure



Formel Ia:
Methylencampher-carbonsäure



Reihe der Bornylencarbonsäure (I).[1])

Die Abkömmlinge des Bornylens zeichnen sich alle durch starke optische Drehung aus. Wir haben es hier zweifellos mit dem Einfluß der Doppelbindung auf die asymmetrischen Kohlenstoffatome zu tun. Vergleicht man damit die Drehung der Methylencampherderivate, z. B. der Methylencamphercarbonsäure (Ia), so sind dort die Drehungen allerdings noch bedeutend stärker

[1]) Die römischen Zahlen gehören zu Tabelle I, die arabischen zu Tabelle II.

(Bornylencarbonsäure $[\alpha]_D = 147{,}54^0$, Methylencamphercarbonsäure $[\alpha]_D = 182{,}29^0$). In dieser letzteren haben wir eben noch die optisch sehr wirksame Konjugation der Doppelbindungen.

Tabelle der Mittelwerte.

	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c}$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.
Bornylenderivate	2,074	639,4	0,0550	150,4
Methylencampherderivate .	2,31	598,0	0,0899	179,3

Beide Klassen von Verbindungen zeigen ganz normale Rotationsdispersion. Die Kurven der Rot. Disp. der Bornylenderivate sind, wie aus dieser kleinen Zusammenstellung hervorgeht, mehr nach rechts verschoben, wie das bei weniger stark drehenden Körpern der Fall sein muß, also größeres λ_α und kleineres λ_0^2; das heißt also: in den polarimetrischen Meßbereich gelangte der flachere Teil der Kurve (Hyperbel) mit den größeren Wellenlängen gegen das rote Ende des Spektrums. Deswegen kleineres λ_0^2, weil die Asymptote näher gegen die X-Achse verschoben ist. Bei den Methylencampherderivaten gelangt der steilere Ast der Kurve mit den kleineren Wellenlängen des Spektralbereichs in das Meßgebiet.

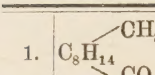
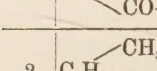
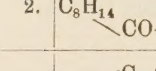
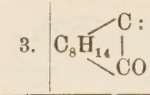
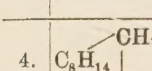
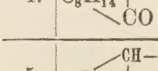
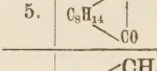
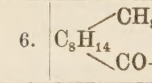
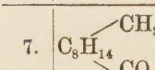
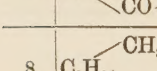
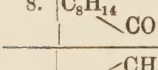
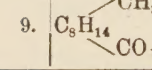
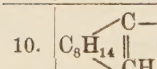
Reihe der Camphancarbonsäure (III).

Die Camphancarbonsäure, das Reduktionsprodukt der Bornylencarbonsäure, und ihre Ester drehen bedeutend schwächer (80—100°) als die entsprechenden Verbindungen jener Säure. Das wird in erster Linie auf das Verschwinden der Doppelbindung zurückzuführen sein. Man darf aber bei derartigen Reduktionen nie außer Acht lassen, daß wie das gerade hier der Fall ist, ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom B in der α- oder 3-Stellung entsteht, und, da wir bereits schon von einem optisch aktiven Komplex ausgehen, den wir mit + A bezeichnen wollen, zwei neue Formen auftreten können, die wir (+ A + B) und (+ A − B) nennen können. Es läßt sich hier natürlich nicht feststellen, welche von den beiden Ursachen den starken Drehungsrückgang bewirkt, ob das Verschwinden der Doppelbindung, oder die Bildung der Form (+ A − B). Wir dürfen

Tabelle I.

	B = Benzol, A = Alkohol	Lösungsmittel	$[\alpha]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c}$	λ_α	λ_0^2	P.R.D.	
I.	C_8H_{14} / C—COOH ‖ CH	A	139,89	2,077	639,2	0,05402	150,30	
		B	147,54	2,093	635,6	0,05827	153,42	
II.	C_8H_{14} / C—$COOC_2H_5$ ‖ CH	—	118,09	2,062	640,0	0,05292	147,90	
III.	C_8H_{14} / CH—COOH | CH_2	A	56,00	1,957	669,2	0,03329	122,1	
IV.	C_8H_{14} / CH—$COOC_2H_5$ | CH_2	—	58,92	1,986	662,8	0,03897	130,85	
		B	59,03	1,981	662,0	0,03572	126,57	
V.	C_8H_{14} / CH—COOH | CHOH	A	45,00	2,032	647,4	0,04678	140,04	
VI.	C_8H_{14} / CH—$COOC_2H_5$ | CHOH	—	44,88	2,027	652,7	0,05018	146,21	
VII.	C_8H_{14} / C—CO—CH_3 ‖ CH	—	148,66	1,778	735,4	−0,01149	—	
VIII.	C_8H_{14} / C—CO—C_2H_5 ‖ CH	—	148,51	1,823	717,4	0,00177	30,11	
IX.	C_8H_{14} / CH—CO—CH_3 | CH_2 rein	—	9,89	0,339	—	—	—	total anomal
	Gemisch	—	30,55	1,586	872,3	−0,2002	—	
IX a.	rein	—	82,14	2,087	637,5	0,05692	152,08	normal
	Gemisch	—	58,35	1,889	693,7	0,0179	92,9	
X.	C_8H_{14} / CH—CO—C_2H_5 | CH_2	—	39,86	1,781	733,3	−0,01321	—	
XI.	C_8H_{14} / CCOCH : CH—C_6H_5 ‖ CH	A	175,50	2,065	642,9	0,05461	150,23	
XII.	C_8H_{14} / CH-COCH:CH-C_6H_5 | CH_2	B	78,00	2,074	640,1	0,05529	150,51	
		B	77,59	2,081	639,9	0,05701	152,79	
		B	76,74	2,084	638,5	0,05741	153,00	
XIII.	C_8H_{14} / CH . CH_2 . OH | CH_2	—	19,73	1,907	687,4	0,02247	103,03	

Tabelle II.

1.	 [1]	schwach anomal	λ_0^2 negativ
2.	 [1]	normal	
3.	 [2]	anomal	Relative Anomalie P. R. D. 28 zu hoch λ_α ca. 40 zu groß
4.	 [2]	normal	
5.	 [1]	normal	
6.	 [2]	anomal	Totale Anomalie
7.	 [1]	anomal	viel schwächer als 6 λ_0^2 negativ, sehr großes λ_α
8.	 [1]	normal	
9.	 [1]	anomal	sehr großes λ_0^2 sehr kleines λ_α
10.		anomal	negatives λ_0^2
11.		anomal	weniger stark λ_0^2 positiv P. R. D. viel zu klein
12. 12a.		anomal Fall II: normal	totale Anomalie in einem Fall im Fall II: normal
13.		anomal	negatives λ_0^2

[1]) Diese Annalen **428**, 181 (1922), H. Rupe u. A. Jäggi.
[2]) Helv. chim. acta I, S. 317 (1918), H. Rupe, M. Werder u. K. Takagi.

14.	$C_8H_{14}\begin{cases} CH_2 \\ C:CH-CO-C_6H_5 \end{cases}$ [1]	normal	
15.	$C_8C_{14}\begin{cases} CH_3 \\ CH-CH_2-CO-C_6H_5 \end{cases}$ [1]	normal	
16.	$C_8H_{14}\begin{cases} CH_3 \\ CO-C\equiv C-C_6H_5 \end{cases}$ [1]	anomal	starke Anomalie

vielleicht annehmen, daß beides zusammen wirkt. Die Kurve der Rot. Disp. (Siehe die kleine Tabelle unten) ist hier viel stärker nach rechts verschoben als die der Bornylenderivate; größeres λ_a, kleineres λ_0^2. Im übrigen zeigen die Körper normale Rot. Disp.[2])

Borneolcarbonsäure und Ester.

Borneolcarbonsäure (V) und Ester (VI) zeigen normale Rot. Disp.[3]) Die Lage der Kurve der Rot. Disp. im Koordinatensystem ist nicht wesentlich verschieden von der der Camphancarbonsäure. P. R. D. differiert natürlich etwas, weil hier ein weiteres neues asymmetrisches C-Atom bei 2 (β) entstanden ist.

Vor kurzem hat Herr Fr. Vonäsch in unserem Laboratorium[4]) Ester der Bornylen- und Camphancarbonsäure mit einer Reihe von aliphatischen Alkoholen dargestellt. Die große erfreuliche Übereinstimmung der Konstanten beweist, daß wir diese als ganz sicher auffassen können.

I. H. Rupe & E. Kopp	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c}$	λ_a	λ_0^2	P. R. D.
Bornylenderivate	2,074	639,4	0,0550	150,4
Camphanderivate	1,975	664,7	0,0360	126,5
II. H. Rupe & F. Vonäsch				
Ester der Bornylencarbonsäure	2,076	640,6	0,0558	151,3
Ester der Camphancarbonsäure	1,971	667,0	0,0362	126,1

[1]) H. Rupe & K. Glenz, diese Annalen 436, 191 (1924).

[2]) Reziproke spez. Drehung als Funktion von λ^2 aufgetragen gibt gerade Linien.

[3]) Beim Auftragen von $\frac{1}{[\alpha]}$ f. λ^2 zeigt Borneolcarbonsäure eine kleine Abweichung von der Geraden, sie ist aber viel zu unbedeutend, als daß auf eine Anomalie geschlossen werden dürfte.

[4]) Noch unveröffentlichte Arbeit.

Ketone.

Die optisch aktiven Ketone nehmen seit längerer Zeit in besonderem Maße unsere Aufmerksamkeit in Anspruch, finden wir hier doch häufig ganz eigentümliche Verhältnisse. Z. B. weitgehende Anomalien, dann aber auch wieder normales Verhalten, wo dieses kaum zu erwarten gewesen wäre. Auch die in dieser Arbeit beschriebenen Ketone verdienen besonderes Interesse.[1]) Die spez. Drehungen des *Methyl-* und *Äthylbornylenketons* (VII u. VIII) sind fast dieselben. Auf die absolute Drehung haben die Alkyle, wie schon oft festgestellt, einen sehr geringen Einfluß, dafür aber zeigen beide Ketone eine Anomalie der Rot. Disp. Sie ist beim Methylderivat sehr stark ausgeprägt, mit negativem λ_0^2 und deshalb imaginärem P. R. D. Sie ist beim Äthylderivat weniger stark, aber auch dort sind λ_α und λ_0^2 noch sehr von den normalen Zahlen abweichend, da diese für λ_α etwa 640 und für λ_0^2 0,055 betragen.

Etwas ganz ähnliches finden wir bei den *Camphanketonen.* Unter diesen ist ein *Methylderivat* (dargestellt aus dem Säurechlorid mit Zinkmethyl, Formel IX; Nr. 12 der Tabelle II), welches sogar eine totale Anomalie der Rot. Disp. besitzt, denn seine Kurve geht über ein Maximum; während das entsprechende *Äthylderivat* (Formel X; Nr. 13 der Tabelle II) zwar noch stark anomal dispergiert, ohne indessen total anomal zu sein. Was hier zunächst auffällt, ist der große Unterschied in der Wirkung der Methyl- und Äthylgruppe. Der Einfluß der ersteren ist in Verbindung mit der Ketogruppe häufig ebenso stark, wie der der Phenylgruppe. Es ist früher schon einmal ein solcher Fall aufgefunden worden, der damals ohne Analogie war. Das Campholmethylketon (Nr. 1)[2]) besitzt ebenfalls eine Anomalie der Rot. Disp. (negatives λ_0^2), währenddem das entsprechende Äthylderivat (Nr. 2) normal dispergiert. In den schönen Untersuchungen von Meerwein, Auwers, v. Braun und Skraup[3])

[1]) Wir legen besonderen Wert darauf, daß in dieser Abhandlung die wichtigsten Verbindungen alle in Substanz polarisiert werden konnten, so daß der oft schwierig zu beurteilende Einfluß des Lösungsmittels ganz wegfällt.

[2]) A. **428**, 181 (1922).

[3]) Auwers, B. **57**, III, 1051 (1919); Skraup, A. **419**, 1 (1919); Meerwein, A. **419**, 121 (1919); v. Braun, B. **56**, 2165 (1923); C. **1923**, III. 1521; A. **436**, 299 (1924).

ist neuerdings gezeigt worden, daß die Methylgruppe eine größere Haftfestigkeit besitzt als die Äthylgruppe, oder mit andern Worten, daß sie von dem C-Atom, mit dem sie verbunden ist, mehr Valenz beansprucht, und ganz ähnlich wirkt ja auch die Phenylgruppe. Hier finden wir auf optischem Gebiet eine Parallele, und die starke Beeinflussung des asymmetrischen C-Atomes wäre also in erster Linie bedingt durch einen gewissen Mangel an Affinität am C-Atom der Carbonylgruppe $\left(\begin{matrix} R-C-CH_3 \\ \| \\ O \end{matrix}\right)$, so daß weniger Valenz zur Bindung des Sauerstoffatoms vorhanden wäre, am Sauerstoffatom dafür aber noch Restaffinitäten disponibel wären.

Ein Blick auf die Tabelle II der bisher von uns optisch untersuchten Ketone zeigt, daß es darin weit mehr Verbindungen von anomaler als normaler Rot. Disp. gibt. Man wird hier verschiedene Typen auseinanderhalten müssen, so z. B. das *Camphorylidenaceton* Nr. 3[1]), das eine relative Anomalie[2]) besitzt, bedingt durch den oft betonten Einfluß einer Häufung von ungesättigten Resten auf den asymmetrischen Komplex; denn bei der Reduktion zum Camphoylaceton (Nr. 4) verschwindet diese Wirkung, der reduzierte Körper zeigt normale Rot. Disp. Aber trotzdem liegt hier nicht nur die Wirkung der $\begin{matrix} C=C \\ | \\ C=O \end{matrix}$-Gruppe vor, denn der Benzylidencampher

$$C_8H_{14}\begin{matrix} C=CH-C_6H_5 \\ | \\ C=O \end{matrix}$$

zeigt vollkommen normales Verhalten. Es tritt also auch hier wieder die besondere Wirkung der R—C:O-Gruppe zutage. Des ferneren kann man zusammen vergleichen die Ketone Nr. 1 u. 2; 6, 7, 8 u. 9; 10, 11, 12 u. 13. Hier bewirkt nicht nur die $CO-C_6H_5$-Gruppe eine Anomalie der Rot. Disp., sondern auch die $CO-CH_3$-Gruppe. Die Unterschiede sind deutlich, aber nur graduell, und nicht nur tritt diese Erscheinung ein, wenn diese Radikale eine der 4 Gruppen eines asym-

[1]) H. Rupe, M. Werder u. K. Takagi, Helv. chim. Acta I, 309 (1918).

[2]) Vgl. über diese F. Bürki, Helv. chim. Acta VII, 759 (1924).

metrischen C-Atomes bilden (wie in 1, 6, 12 u. 13), sondern auch in den beiden Bornylenketonen (10 u. 11), wo dies nicht der Fall ist. Ferner sieht man, daß das Verschwinden der Doppelbindung in den beiden Bornylenketonen keineswegs die Anomalie zum Verschwinden bringt, denn die entsprechenden Ketone des Camphans zeigen, mit Ausnahme des einen der beiden Methylketone, das vollkommen normal dispergiert, eine noch stärker ausgeprägte anomale Rot. Disp. Besonders bemerkenswert ist, daß auch in der Bornylen- und Camphanreihe die Äthylketone nicht normal dispergieren, wenngleich das anomale Verhalten in ihnen deutlich abgeschwächt erscheint. Eine Erklärung für das höchst interessante Verhalten dieser Ketone läßt sich zweifellos nicht von einem einzigen Gesichtspunkt aus finden. Es müssen hier verschiedene Faktoren zusammentreten, damit diese Erscheinung auftritt. Diese Faktoren sind:

1. Bei diesen Körpern mit mehreren asymmetrischen C-Atomen können zwei verschiedene Formen entstehen, die entgegengesetztes Vorzeichen haben und verschieden verlaufende Kurven und deshalb verschiedene Dispersionskoeffizienten $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c}$. Jeder der aktiven Komplexe besitzt seine eigene Rotationsdispersionskurve. Die Resultante aus diesen ist die aus den experimentellen Messungen sich ergebende Kurve, welche dann eben unter bestimmten Umständen innerhalb bestimmter Grenzen eine Anomalie besitzen kann. So z. B. zeigt der *d-β-Camphersulfosäure-l-Menthylester* von Tschugaeff[1]) anomale Rot. Disp., während der *l-β-Camphersulfosäure-l-Menthylester* normal dispergiert. Eine ähnliche Kombination haben wir im *Tri-phenylmethylaminocampher*[2]), der eine totale Anomalie der Rot. Disp. besitzt.[3])

[1]) L. Tschugaeff, B. 44, II, 2029 (1911).

[2]) H. Rupe u. H. Schmid, Helv. chim. acta V, 437 (1922).

[3]) Wenn diese Auffassung richtig ist, dann dürfen Körper mit einem asymmetrischen C-Atom keine Anomalie der Rot. Disp. besitzen. In einem vor der schweizerischen chem. Gesellschaft im März 1922 in Freiburg in der Schweiz und im April 1922 vor der Vereinigung südwestdeutscher Chemiedozenten in Freiburg im Breisgau gehaltenen Vortrage, ist der eine von uns auf diesen Fall eingetreten und hat gezeigt, daß Piccard und Kenyon (J. chem. Soc. 105, 1115 (1914) im optisch aktiven Naphthylmethylcarbinol einen Körper gefunden haben, der eine anomale Rot. Disp. besitzt,

2. Kommt dazu die spez. Wirkung der $CO—CH_3$ und der $CO-C_6H_5$-Gruppe und unter besonders günstigen Umständen kann auch noch die $CO—C_2H_5$-Gruppe diese Wirkung besitzen, wenn sie auch stets viel geringer ist als die der $CO—CH_3$-Gruppe (vgl. das oben über die Haftfestigkeit und Valenzbeanspruchung Gesagte). Wenn diese Radikale eine der vier Gruppen eines asymmetrischen C-Atomes bilden, so kann ihre Wirkung eine ganz bedeutende werden, wie im Falle des *Phenylcampholketones* Nr. 6[1]), notwendig ist das indessen nicht, wie mehrere der anderen Beispiele zeigen. In dem sehr interessanten Fall des durch katalytische Reduktion aus dem Bornylenketon entstandenen *Methylcamphanketon* (Formel IXa; Nr. 12a d. T. II), welches eine vollkommen normale Rot. Disp. aufweist, sind offenbar diese beiden Bedingungen nicht eingetroffen. Bei der Reduktion des Bornylenderivates ist in der Stellung -3- ein neues asymmetrisches C-Atom entstanden. Es sei der Komplex des Bornylens mit + A bezeichnet, das neue asym. C-Atom mit B, so können zwei neue Formen entstehen: (+ A + B) und (+ A − B). Offenbar bildet sich hier überwiegend die Form (+ A + B) mit sehr starker Rechtsdrehung (Formel IXa), und die experimentell gewonnene Resultante der Kurve verläuft hier durchaus normal (wie beim Tschugaeffschen l-β-Camphersulfosäure-l-Menthylester). Daß in kleinerer Menge auch die Form (A − B) sich bildete, bewies die Untersuchung der Mutterlauge von der Krystallisation dieses Körpers,

allerdings nur unter ganz bestimmten Bedingungen, unter 10°, in einem kleinen Intervall von einigen Graden. Aus diesem letzteren Grunde scheint es doch fraglich zu sein, ob man diesen Fall gegen die oben erwähnte Auffassung heranziehen kann.

In neueren Arbeiten hat dann Piccard, zusammen mit Kenyon, Hunter, Phillips u. Nicol (Soc. **123**, 1—44 (1923) gezeigt, daß bei Estern und Äthern von sekundären Alkoholen mit einem asymmetrischen C-Atom Anomalien auftreten können, wenn bei aliphatischen Ketten Spiralbildung eintritt und dabei die Wirkung der 1—5-Stellung sich zu erkennen gibt (also eine Art Ringschließung). Diese Wirkung zeigt sich hier in erster Linie in kleinen Abweichungen von der spez. Drehung, weniger in der Rot. Disp. [vgl. auch H. Rupe u. Wolfsleben, A. **395**, 134 (1913)]. Das ist natürlich eine ganz besondere Art von Anomalie, welche mit der in unserer Arbeit behandelten nicht direkt verglichen werden kann. Wir hoffen selbst in Kürze weitere Beiträge zu dieser Art von Anomalie bringen zu können.

[1]) H. Rupe u. A. Jäggi, A. **428**, 164 (1922).

in der ein viel weniger stark drehendes Keton von anomaler Rot. Disp. aufgefunden werden konnte (IXa Gemisch).

Eine ähnliche Wirkung wie $CO—CH_3$ und $CO—C_6H_5$ dürfte auch die Gruppe $—CO—C\equiv C—C_6H_5$ haben[1]), wie das die anomale Rot. Disp. des Körpers Nr. 16 zeigt.

Die Tatsache, daß dasselbe Methylketon in einer normal und einer ganz anomal dispergierenden Form auftritt beweist aufs klarste, daß zur Entstehung einer anomal dispergierenden Substanz diese beiden Bedingungen erfüllt sein müssen; ist die eine, das Auftreten von zwei Formen mit verschieden verlaufenden Kurven mit entgegengesetztem Vorzeichen nicht erfüllt, so genügt die Anwesenheit der andern, hier der $CO—CH_3$-Gruppe nicht.[2])

Der Verlauf dieser beiden Kurven läßt sich aus den polarimetrisch gefundenen Daten berechnen. In den beiden festen reinen Camphanmethylketonen (IX und IXa) sind die beiden asymmetrischen Komplexe A und B untereinander gleich. Aus den gefundenen Drehungen lassen sich die Größen für A und für B folgendermaßen berechnen:

$$\text{I. } (+A+B)+(+A-B)=2A$$
$$\text{II. } (+A+B)-(+A-B)=2B.$$

	C	D	Hg	F
Anomales, festes Keton Formel IX: $(+A-B)$ gef. $[\alpha]_\lambda$	9,74°	9,89°	8,79°	3,30°
Normales festes Keton Formel IXa: $(+A+B)$ gef. $[\alpha]_\lambda$	63,75	82,14	98,62	133,03
Für A ber. $[\alpha]_\lambda$	36,74	46,01	53,70	68,16
Für B ber. $[\alpha]_\lambda$	27,00	36,12	44,91	64,86

[1]) H. Rupe u. K. Glenz, A. **436**, 184 (1924).

[2]) Als diese Abhandlung schon geschrieben war, erfuhren wir aus der Septembernummer des chem. Centralblattes von einer sehr wichtigen Arbeit von Lowry u. Cutter, Journ. chem. Soc. **125**, 1465 (1924) über die Ursachen der anomalen Rot. Disp. der Weinsäure. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß in dieser Verbindung 2 Kurven, die einer Rechts- und einer Linksweinsäure sich überdecken [vgl. C. r. **178**, 951 (1902)]; Patterson u. Buhanan, Journ. **125**, 1475 (1924) halten es für unrichtig, hier eine optische Superposition anzunehmen; in unserem Falle erlaubte uns der glückliche Umstand, daß es uns gelang, die beiden Formen $(+A+B)$ und $(+A-B)$ rein darzustellen, die Methode der optischen Superposition mit Erfolg anzuwenden. Vgl. auch die Mischungsrechnung auf S. 238.

Daraus ergeben sich die Dispersionskoeffizienten für A und B zu:

$$A: \frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c} = 1{,}855; \qquad B: \frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c} = 2{,}396.^{1})$$

Die beiden folgenden graphischen Darstellungen (Fig. 1 und 2) geben ein Bild von den nach Gleichung I und II berechneten Kurven A und B, sowie deren experimentell bestimmten Resultanten (+ A − B und (+ A + B). In Fig. 1 sind die beiden berechneten Kurven positiv verlaufend aufgetragen, die Resultante ist dann natürliche Kurve A + B, welche dem normal dispergierenden, stark drehenden Körper

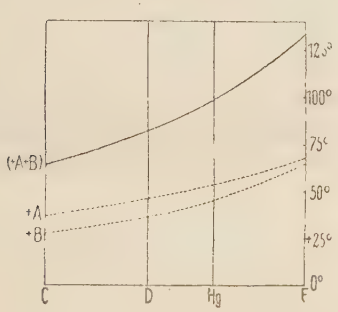


Fig. 1.

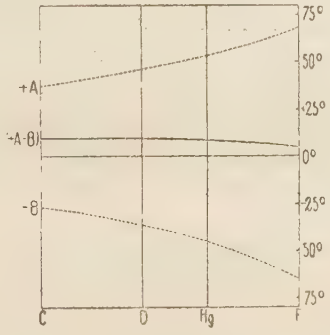


Fig. 2.

angehört. In Fig. 2 ist die berechnete Kurve für A positiv, für − B aber negativ verlaufend aufgetragen, die Resultante ist die Kurve (+ A − B), die total anomal verläuft, dies ist die Kurve der Rot. Disp. des Ketones mit schwacher Drehung.

Benzylidenderivate (Formel XI u. XII).

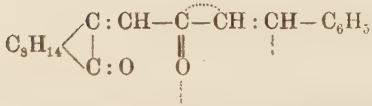
Besonders bemerkenswert sind die Ergebnisse der polarimetrischen Messung der Benzylidenderivate der Methylketone. Sie zeigen alle *vollkommen normale Rot. Disp.* Das Benzylidenbornylenmethylketon (XI) besitzt eine sehr starke Drehung,

---

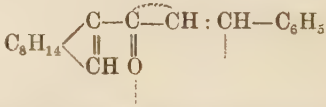
[1]) In dem für das reine, normale Methylketon gefundenen Quotienten $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c} = 2{,}08$ stecken diese beiden Quotienten. Man sieht auch, daß die beiden Kurven ganz verschieden sind.

die für die D-Linie etwa 100° stärker ist als die der Camphanderivate. Der kräftige Einfluß der cyclischen Doppelbindungen macht sich hier in hervorragender Weise geltend. Aber nicht nur zeigen diese Körper in optischer Beziehung ein durchaus normales Verhalten, sondern das Auffallendste ist, daß die Benzylidenderivate Nr. XII der beiden Camphanketone (IX und IXa), welche sich nicht nur durch ihre Drehung, sondern auch durch die Schmelzpunkte ihrer Oxime und Semicarbazone deutlich unterscheiden, genau identisch geworden sind. Sowohl ihre spez. Drehung als ihre Schmelzpunkte stimmen vollkommen überein. Glücklicherweise besitzen wir für diese Erscheinung schon einen Analogiefall; das *Benzylidenderivat* des anomal dispergierenden *Camphorylidenacetons*[1]) (3) hat ganz normale Rotationsdispersion. Wir haben es hier also nicht mehr mit vereinzelten Fällen zu tun. Zur Erklärung dieser höchst auffallenden Tatsache stellen wir folgende Hilfshypothese auf. Betrachtet man die Formel dieser Körper, so sehen wir, daß wir in ihnen eine fortlaufende Konjugation von Doppelbindungen haben.

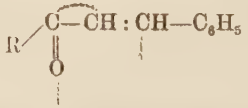
Benzylidenderivat des Camphorylidenacetons (Formel Nr. 3)



Benzylidenderivat des Bornylenmethylketons (Formel XI)



Es genügt vollkommen, wenn wir annehmen, daß nach der Thieleschen Theorie die hier vorliegenden Partialvalenzen sich in der bekannten Weise abgesättigt haben, wodurch die spez. Wirkung der CO—CH_3-Gruppe verschwindet. Vielleicht genügt schon das Heranziehen einer einfachen Konjugation



sonst aber der sämtlichen Doppelbindungen. Auf alle Fälle verschwindet dadurch die besondere Wirkung der Ketogruppe und dadurch eine der beiden Ursachen, durch welche eine Ano-

[1]) H. Rupe, M. Werder u. K. Takagi, Helv. chim. acta I, 318 (1918).

malie der Rot. Disp. bewirkt wird. Es bleibt noch die Erklärung der Tatsache, daß die beiden verschiedenen Methylencamphanketone ein und dasselbe Benzylidenderivat liefern. Hier genügt die Annahme der Aufhebung der Wirkung der $CO—CH_3$-Gruppe nicht, denn dann blieben immer noch die beiden Systeme (+ A + B) und (+ A — B) (vgl. oben), die verschieden sein müßten, sowohl was die spez. Drehung betrifft, als auch Schmelzpunkt, Löslichkeit usw. Hier kommt man nun nicht über die weitere Annahme weg, daß vielleicht unter dem Einfluß der Alkalilauge, die bei der Kondensation verwendet wurde, eine Umwandlung des Systems (+ A — B) in (+ A + B) eingetreten ist. Allerdings darf nicht verschwiegen werden, daß auch Ausnahmen vorkommen können. So hat das von dem schwach anomalen Campholmethylketon Nr. 1 sich ableitende Benzylidenderivat ebenfalls eine anomale Rot. Disp. In diesem Falle wäre es also bei der Synthese des Körpers nicht zu einer Umlagerung gekommen, sondern die beiden Kurven haben ihren verschiedenen Verlauf behalten.

Experimentelles.

Borneolcarbonsäure.

Die Reduktion der Camphocarbonsäure zur Borneolcarbonsäure geschah elektrolytisch nach der schönen Methode von Bredt.[1])

Cis-trans-borneolcarbonsäure und Ester (V u. VI). Die bei der Elektrolyse erhaltene Borneolcarbonsäure stellt ein Gemisch von mindestens zwei stereoisomeren Säuren vor. Sehr bequem läßt sich daraus die Cis-trans-Säure vom Schmelzp. 171° isolieren.

Polarisation.

In Alkohol		C	D	Hg[2])	F
Rohr = 1 dm	α_λ	2,87°	3,71°	4,42°	5,83°
p_4^{20} = 10,0 %	$[\alpha]_\lambda^{20}$	34,81	45,00	53,57	70,75
d_4^{20} = 0,8244	$[M]_\lambda$	69,00	89,19	106,17	140,23

[1]) Bredt, A. **348**, 199 (1903); **366**, 1 (1909).
[2]) λ = 546,3.

Der noch unbekannte *Äthylester* wurde erhalten durch 5stündiges Erhitzen von 28,8 g Säure mit 43 g absolutem Alkohol und 3,4 ccm konz. Schwefelsäure. Farblose, dicke Flüssigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit vollständig zu einer harten amorphen Masse erstarrt und oberhalb 30° wieder schmilzt. Da sich der Ester leicht unterkühlen läßt, konnte er bei 20° bequem in Substanz polarisiert werden. Ausbeute 25 g.

0,3547 g Subst.: 0,8976 g CO_2, 0,3095 H_2O.

$C_{13}H_{22}O_3$ Ber. C 68,97 H 9,81
Gef. „ 69,04 „ 9,76.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	18,59°	23,74°	28,36°	37,68°
d_4^{20} = 1,0578	$[\alpha]_\lambda^{20}$	35,15	44,88	53,62	71,24
	$[M]_\lambda$	79,50	101,52	121,28	161,13

Bornylencarbonsäure (I). Bredt stellte diese Säure aus der Borneolcarbonsäure durch Kochen mit Acetylchlorid dar. Rupe und Brin[1]) verwandten mit Erfolg Essigsäureanhydrid. In beiden Fällen entsteht zunächst das Anhydrid der Bornylencarbonsäure, das mit alkoholischem Alkali verseift werden muß. Wir machten neuerdings Versuche, direkt zu Bornylencarbonsäure zu gelangen, indem wir die Oxysäure mit Aluminiumphosphat unter vermindertem Druck erhitzten, ferner auch mit Schwefelsäure und sirupöser Phosphorsäure unter verschiedenen Temperaturen und Drucken, ohne jedoch das gewünschte Ziel vollkommen zu erreichen.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Alkohol			
Rohr = 1 dm	α_λ	8,87°	11,45°	13,73°	18,43°
p = 10,0%	$[\alpha]_{20}$	108,40	139,89	167,75	225,17
d_4^{20} = 0,8185	$[M]_\lambda$	195,34	252,07	302,26	405,73
		b) in Benzol			
Rohr = 1 dm	α_λ	10,11°	13,13°	15,79°	21,15
p = 10,0%	$[\alpha]_\lambda^{20}$	113,57	147,54	177,45	237,75
d_4^{20} = 0,8898	$[M]_\lambda$	204,65	265,85	319,74	428,39

[1]) Helv. chim. acta 7, 546 (1924).

Bornylencarbonsäureäthylester (II).[1]) J. Brin hat den Ester aus dem Säurechlorid und Alkohol dargestellt, wir haben gefunden, daß er auf diese Weise stark chlorhaltig wird und erst durch wiederholtes Fraktionieren unter vermindertem Druck halogenfrei erhalten wird. Es ist deshalb zweckmäßiger, den Ester aus der Säure unter Verwendung von Schwefelsäure darzustellen.

Polarisation

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	45,13°	58,07°	69,54°	93,08°
d_4^{20} = 0,9834	$[\alpha]_\lambda^{20}$	91,78	118,09	141,43	189,30
	$[M]_\lambda$	191,06	245,81	294,40	394,03

α-Bornylen-äthylketon (3-Propionyl-bornylen) (VIII). Die Darstellung des Ketones geschah unter Verwendung des Bornylencarbonsäurechlorids[2]) und Zinkäthyl.

Ein Kolben von $^1/_2$ Liter Inhalt ist mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung geht ein mit Glashahn abschließbarer Schlangenkühler, durch welchen das Zinkäthyl in den Apparat hereindestilliert wird. Durch die zweite Bohrung geht ein Tropftrichter und durch die dritte ein Glasrohr, durch welches scharf getrocknete, luftfreie Kohlensäure eingeleitet werden kann.

In einer Kohlensäureatmosphäre werden 18 g Zinkäthyl in den Kolben destilliert, dann wird der Hahn unter der Kühlschlange geschlossen. Man gibt durch den Tropftrichter 50 ccm absolutes Benzol zum Zinkäthyl und läßt nun sehr langsam ein Gemenge von 54 g Säurechlorid und 56 ccm Benzol zutropfen. Während der ganzen Operation steht der Apparat unter Kohlensäureverschluß.[3]) Anfangs kühle man nicht zu stark, damit die Reaktion sofort einsetzt und nicht verzögert wird; ist sie einmal im Gang, so kühle man sorgfältig mit Eis-Kochsalz. Man läßt $^1/_2$ Stunde stehen und gießt die Benzollösung auf eine größere Menge zerstoßenes Eis in einem Scheidetrichter. Auf Zugabe von etwas verdünnter Salzsäure kann die Benzolschicht klar abgehoben werden. Zweckmäßig verdünnt man sie noch etwas mit Äther, wäscht sie mit Wasser und verdünnter Sodalösung mehrmals durch (das Alkalicarbonat entfernt noch geringe Mengen Bornylencarbonsäure). Man destilliert jetzt mit Wasserdampf. Wenn Benzol und Äther übergegangen sind, folgt das Keton, welches ausgeäthert und auf diese Weise am besten von den höhermolekularen Kondensationsprodukten abgetrennt werden kann. In dem erst übergegangenen Benzol-Äthergemisch ist schon etwas Keton enthalten, man trocknet deswegen über

[1]) Helv. chim. acta 7, 549 (1924).

[2]) H. Rupe u. J. Brin, Helv. chim. acta 7, 549 (1924).

[3]) E. Kopp, Über optisch aktive Ketone des Bornylens und Camphans. Diss. Basel (1924). Dort eine Zeichnung des Apparates.

Chlorcalcium und gewinnt eine kleine Menge Keton durch Abdestillieren des Lösungsmittels. Die Ausbeute beträgt im Maximum 50% der Theorie oder 25—26 g.

Das rohe Keton siedet unter 10 mm Druck bei 111 bis 120°, und um es vollständig rein zu erhalten, wird es in das Semicarbazon verwandelt. Aus diesem durch Wasserdampfdestillation in Gegenwart von Oxalsäure zurückgewonnen, zeigt es dann unter 10 mm Druck den Siedep. 112,5°. Wasserklares, ziemlich leicht bewegliches Öl von starkem Geruch, der gleichzeitig an Campher und Bornylacetat erinnert und nicht unangenehm ist. Wurde bei der Darstellung als Verdünnungsmittel Äther statt Benzol gewählt, so blieben die Ausbeuten beträchtlich unter 50%.[1])

0,1842 g Subst.: 0,5482 g CO_2, 0,1738 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O$	Ber. C 81,19	H 10,49
	Gef. „ 81,19	„ 10,56.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	56,20°	70,55°	82,43°	102,45°
d_4^{20} = 0,9501	$[\alpha]_\lambda^{20}$	118,31	148,51	173,53	215,68
	$[M]_\lambda$	227,36	285,38	341,21	414,44

Semicarbazon. Vermischt man eine Lösung von 3 g Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser gelöst mit 4 g Keton und soviel Alkohol, bis alles klar gelöst ist und fügt 3 g Kaliumacetat hinzu, so bildet sich im Verlauf von 1/4 Stunde ein dicker Krystallbrei des Semicarbazons. Weißes Krystallpulver (aus Alkohol), Schmelzp. 207—208°.

0,1576 g Subst.: 23,1 ccm N (11°, 740,5 mm).

$C_{14}H_{23}ON_3$ Ber. N 16,86 Gef. N 16,94.

Oxim. 4 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser, 7,9 g Keton und Alkohol bis zur klaren Lösung werden mit Soda schwach alkalisch gemacht und 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die nach einigen Tagen abgeschiedenen Krystalle werden abgenutscht und aus Alkohol umkrystallisiert. Schöne, farblose Nädelchen, etwas mit Wasserdampf flüchtig vom Schmelzp. 107°. Das Oxim läßt sich mit Oxalsäure und Mineralsäure viel schwerer verseifen.

0,2727 g Subst: 16,3 ccm N (14°, 733,5 mm).

$C_{13}H_{21}ON$ Ber. N 6,76 Gef. N 6,73.

[1]) Vielleicht ist die Reaktionsgeschwindigkeit in Benzol größer als in Äther, vgl. Menschutkin, Ph. Ch. 1, 611 (1887); 6, 41 (1890).

α-Bornylenmethylketon (3-Acetylbornylen) (VII). Das Methylketon wurde nach dem gleichen Verfahren wie das Äthylketon dargestellt unter Verwendung von Zinkmethyl.[1]) Das Zinkmethyl wurde durch den oben erwähnten Schlangenkühler aus einer Stahlbombe direkt in den Kolben herein destilliert. Zu 22 g Zinkmethyl wurden 100 ccm Benzol gegeben, dazu ließen wir 80 g Säurechlorid gelöst in 80 ccm Benzol hinzutropfen. Die maximale Ausbeute an Keton beträgt 34—35 g = 48 Proc. der Theorie. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschieht wie oben beschrieben. Das über das Semicarbazon gereinigte Keton siedet unter 11 mm Druck bei 103°. Der Geruch ist ähnlich wie der des Äthylketons, etwas stärker campherartig. Frisch destilliert, ist es farblos, nach einigen Wochen wird es schwach gelblich.

0,2590 g Subst.: 0,7664 g CO_2, 0,2371 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O$	Ber. C 80,84	H 10,18
	Gef. „ 80,73	„ 10,24.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	56,82°	71,06°	82,56°	101,04°
d_4^{20} = 0,9561	$[\alpha]_\lambda^{20}$	118,86	148,66	172,70	211,36
	$[M]_\lambda$	211,74	264,82	307,64	376,51

Hydrobromid. Man leitet in eine Lösung von 10 g Methylketon in Eisessig trockenes Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung unter Kühlung. Durch Versetzen mit Eiswasser wird ein schweres Öl ausgefällt, das man in Äther aufnimmt und mit Wasser und verdünnter Sodalösung durchwäscht. Nach zweimaliger Destillation unter vermindertem Drucke, wobei es unter 10 mm bei 87—94° übergeht, erstarrt das Destillat. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet es schöne lange, weiße Nadeln vom Schmelzp. 63,5°. Beim Aufbewahren fangen die Krystalle an, sich unter Verfärbung zu zersetzen.

0,1452 g Subst.: 0,1047 g AgBr.

$C_{12}H_{19}OBr$ Ber. Br 30,85 Gef. Br. 30,69.

Versuche eine *Isonitrosoverbindung* des Bornylenmethylketons zu erhalten, führten nicht zum Ziel.

Semicarbazon. Feine weiße, glänzende prismatische Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 217°.

[1]) H. Rupe u. C. A. Kloppenburg, Helv. chim. acta 2, 367 (1919).

0,1881 g Subst.: 29,5 ccm N (14°, 740 mm).
$C_{13}H_{21}ON_3$ Ber. N 17,86 Gef. N 17,87.

Oxim. Feine weiße Blättchen oder prismatische Platten (Alkohol) vom Schmelzp. 100°.

0, 2639 g Subst.: 17,3 ccm N (15°, 735 mm).
$C_{12}H_{19}ON$ Ber. N 7,25 Gef. N 7,38.

Phenylhydrazon. Vermischt man das Keton mit der berechneten Menge Phenylhydrazin, so beobachtet man Erwärmung, Wasserabspaltung und sofortiges Erstarren. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielten wir feine gelbe Nadeln vom Schmelzp. 99°, sie lassen sich aber nicht aufbewahren, sondern gehen nach kurzer Zeit in eine braunrote schmierige Masse über.

Benzalderivat (XI). Versetzt man eine Lösung von 5 g Keton und 3,5 g Benzaldehyd in Alkohol mit 4—6 Tropfen Natronlauge und soviel Wasser, daß die Lösung eben noch klar bleibt, so beobachtet man bald eine Trennung in zwei Schichten. Nach 2 Tagen wird in Äther aufgenommen, mit Bisulfit und Soda durchgewaschen und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck destilliert. Unter 11,5 mm geht die Benzylidenverbindung bei 216—218° über; Ausbeute 6 g. Die sehr dickflüssige Substanz konnte lange Zeit nicht, auch beim Stehenlassen bei — 70° in Kohlensäure–Äther-Schnee, fest erhalten werden. Erst während der Weihnachtsferien begann die Ausscheidung eines kleinen kugelförmigen Krystallgebildes. Als nun vorsichtig erwärmt wurde, setzte die Krystallisation ein und nach 15 Minuten war die Masse vollständig erstarrt. Nach zweimaligem Auskrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielten wir feine gelbliche Nädelchen vom Schmelzp. 77,5°. Durch langsames Krystallisierenlassen entstanden schöne hellgelbe, stark lichtbrechende Kryställchen, ebenfalls vom Schmelzp. 77,5°.

0,2654 g Subst.: 0,8347 g CO_2, 0,2009 g H_2O.
$C_{19}H_{22}O$ Ber. C 85,66 H 8,32
Gef. „ 85,80 „ 8,47.

Polarisation.

In Alkohol		C	D	Hg	F
Rohr = 1 dm	α_λ	11,02°	14,28°	17,18°	22,76°
p = 9,9509 %	$[\alpha]_\lambda^{20}$	135,34	175,50	211,14	279,73
d_4^{20} = 0,8177	$[M]_\lambda$	360,51	467,17	562,03	744,58

Die Nebenprodukte bei der Synthese der Ketone.

Wie oben bemerkt, erhält man bei der Synthese der Bornylenketone im Maximum 50 Proc. der Theorie an dem zu erwartenden Keton. Der Rest besteht aus mit Wasserdampf nicht flüchtigen sehr dickflüssigen, hellgelbbraunen klebrigen Massen. Unter 12 mm Druck sieden sie bei 214—220°. Behandelt man sie mit Phenylhydrazin, so kann man in schlechter Ausbeute feine weiße Blättchen isolieren. Aus den vom Äthylketon herstammenden Derivat wird ein Körper vom Schmelzp. 181°, aus dem vom Methylketon herstammenden ein solcher vom Schmelzp. 185° gewonnen. Sie sind leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Benzin. Ein Semicarbazon konnte nicht erhalten werden. Die beiden Nebenprodukte wurden durch Destillation in 2 Teile geteilt und analysiert.

Äthylderivat:

Fraktion 214—217°.

1) 0,2690 g Subst.: 0,7900 g CO_2, 0,2303 g H_2O. — 2) 0,2988 g Subst. 0,8764 g CO_2, 0,2655 g H_2O.

1) Gef.	C 80,12	H 9,58
2) Gef.	„ 80,02	„ 9,94.

Fraktion 217—220°.

1) 0,2085 g Subst.: 0,6066 g CO_2, 0,1850 g H_2O. — 2) 0,2167 g Subst.: 0,6381 g CO_2, 0,1946 g H_2O.

1) Gef.	C 80,41	H 10,06
2) Gef.	„ 80,33	„ 10,05.

Methylderivat:

Fraktion 217—220°.

1) 0,2912 g Subst.: 0,8587 g CO_2, 0,2637 g H_2O. — 2) 0,3081 g Subst.: 0,8134 g CO_2, 0,2496 g H_2O. — 3) 0,2638 g Subst.: 0,7827 g CO_2, 0,2377 g H_2O.

1) Gef.	C 80,44, 3) 79,79	H 10,13, 3) 10,04
2) Gef.	„ 80,94	„ 10,08.

Ber. für $(C_{18}H_{20}O)_2$ = 384,3 (bimolekulares Äthylketon):

C 81,19 H 10,84.

Ber. für $(C_{12}H_{18}O)_2$ = 356,3 (bimolekulares Methylketon):

C 80,84 H 10,18.

Ber. für $(C_{11}H_{15}O)_2$ = 326,24 (R—CO—CO—R, wenn R = Bornylenrest):

C 80,92 H 9,27.

Von dem aus der Darstellung des *Äthylketones* herstammenden Nebenprodukte wurden 2 Molekulargewichtsbestimmungen kryoskopisch in Benzol ausgeführt.

0,5985 g in 13,79 g Benzol gaben eine Erniedrigung von 0,65°.

Molgew. gef. 336,2.

0,2160 g in 14,27 g Benzol gaben eine Erniedrigung von 0,227°.

Molgew. gef. 340,1.

Versetzt man abgewogene Mengen der Substanzen in Chloroformlösung mit einer Bromlösung von bestimmtem Gehalt, so werden auf 1 Mol etwa 2 Atome Brom aufgenommen.

Zweifellos liegt hier ein bimolekulares Gebilde vor, dessen Konstitution allerdings nicht bestimmt werden konnte. Es ist klar, daß die Ursache dieser Polymerisation die Doppelbindung im Bornylenrest ist; denn wie nachher gezeigt wird, entstehen aus dem gesättigten Camphancarbonsäurechlorid Ketone in fast theoretischer Ausbeute.

3-Camphancarbonsäure (III).

Die Hydrierung der Bornylencarbonsäure wurde nach der von H. Rupe und J. Brin[1]) ausgearbeiteten Methode mit elektrolytisch dargestelltem Kaliumamalgam ausgeführt. Es ist zweckmäßig, nicht mehr als 25—30 g Säure zu verwenden, die Reduktion dauert dann 24 Stunden. Die rohe Säure wurde in eiskalter sodaalkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rötung behandelt, zur Entfernung kleiner Mengen Bornylencarbonsäure.

Polarisation.

In Alkohol		C	D	Hg	F
Rohr = 1 dm	α_λ	2,88°	3,68°	4,36°	5,63°
p = 8,065 %	$[\alpha]_\lambda^{20}$	43,81	56,00	66,34	85,74
d_4^{20} = 0,8142	$[M]_{20}$	79,80	101,99	120,83	156,17

Der *Äthylester* läßt sich sowohl aus dem Säurechlorid als aus der freien Säure mit Alkohol und Schwefelsäure (Salzsäure) darstellen. Siedep.$_{10}$: 110°.

---

[1]) H. Rupe u. J. Brin, Helv. chim. acta 7, 548 (1924); J. Brin, Dissertation 1922, S. 26.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Substanz			
Rohr = 0,5 dm	α_λ	22,63°	28,83°	34,25°	44,94°
d_4^{20} = 0,9785	$[\alpha]_\lambda^{20}$	46,25	58,92	70,00	91,84
	$[M]_\lambda$	97,21	123,85	147,12	193,04
		b) in Benzol			
Rohr = 1 dm	α_λ	3,73°	4,75°	5,62°	7,40°
p = 9,091 %	$[\alpha]_\lambda^{20}$	46,38	59,03	69,76	91,89
d_4^{20} = 0,8857	$[M]_\lambda$	97,48	124,08	146,63	193,13

α-Camphyl-äthylketon, (3-Propionylcamphan) (X).

Die Darstellung dieses Ketones mit Zinkäthyl geschah wie oben beschrieben. Verwandt wurden 11 g Zinkäthyl, vermischt mit 35 ccm Benzol, dazu ließ man die Mischung von 32,9 g Säurechlorid und 35 ccm Benzol zutropfen. Mit Wasserdampf geht das Keton ohne Rückstand über. Es destilliert schon zum erstenmal fast konstant bei 113° unter 11 mm Druck, welcher Siedepunkt sich beim wiederholten Destillieren nicht mehr ändert. Ausbeute 30,9 g oder 97 Proc. der Theorie. Farblose Flüssigkeit, der Geruch ist sehr eigentümlich cineol- oder campherartig, daneben aber erinnert er stark an den von faulen Pilzen.

0,2964 g Subst.: 0,8741 g CO_2, 0,3017 g H_2O.

$C_{13}H_{22}O$	Ber. C 80,34	H 11,42
	Gef. „ 80,45	„ 11,39.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	15,11°	18,83°	21,75°	26,92°
d_4^{20} = 0,9448	$[\alpha]_\lambda^{20}$	31,99	39,86	46,05	56,99
	$[M]_\lambda$	62,12	77,41	89,42	110,67

Semicarbazon. Weißes feines Krystallpulver vom Schmelzp. 222°, aus Alkohol, worin der Körper schwer löslich ist.

0,1289 g Subst.: 18,9 ccm N (11°, 737 mm).

$C_{14}H_{25}N_3O$ Ber. N 16,73 Gef. N 16,86.

Oxim. Dargestellt wie das Bornylenderivat, scheidet es sich zunächst ölig ab, erstarrt aber allmählich im Eis-Kochsalzgemisch. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schöne kleine spiegelnde Prismen vom Schmelzp. 92,5°.

0,2727 g Subst.: 16,3 ccm N (14°, 735,5 mm).

$C_{13}H_{23}ON$ Ber. N 6,70 Gef. N 6,76.

α-Camphylmethylketon (3-Acetylcamphan) (IX).

I. Darstellung aus dem Säurechlorid mit Zinkmethyl. Zur Anwendung kamen 11 g Zinkmethyl und 30,4 g Camphancarbonsäurechlorid. Die Reaktion ist etwas weniger heftig als mit Zinkäthyl. Das mit Wasserdampf destillierte Keton siedet unter 10 mm Druck bei 100—100,5°. Es besitzt denselben eigentümlichen Geruch wie das Äthylderivat, nur etwas stärker. Ausbeute 29,5 g oder 95,5 Proc. der Theorie.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	11,97°	14,54°	16,39°	18,99°
$d_4^{20} = 0{,}9517$	$[\alpha]_\lambda^{20}$	25,15	30,55	34,45	39,90
	$[M]_{20}$	45,31	55,03	62,06	71,88

Im Winter erstarrte das ziemlich dünnflüssige Öl allmählich vollständig zu einer harten aus schönen Nadeln bestehenden Masse. Es gelang, die Verbindung umzukrystallisieren. Man löste 25 g im gleichen Volumen Alkohol, gab so viel Wasser dazu, daß die Mischung eben noch klar blieb, und kühlte durch Einstellen in Eis-Kochsalz ab. Nach kurzer Zeit krystallisierte das Keton in feinen Nadeln aus, welche die ganze Flüssigkeit anfüllten und eine kompakte Masse bildeten. Nun wurde bei 0° abgenutscht, mit eiskaltem verdünntem Alkohol ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator in der Kälte stehen gelassen. Das so gereinigte Keton wurde nochmals unter vermindertem Druck destilliert. Es schmolz scharf bei 23—24°.

0,2448 g Subst.: 0,7762 g CO_2, 0,2435 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O$ Ber. C 79,93 H 11,19
Gef. „ 79,81 „ 11,13.

Mit einiger Vorsicht ließ sich das geschmolzene Keton auf 20° unterkühlen und bei dieser Temperatur polarisieren.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	4,62°	4,69°	4,17°	1,57°
d_4^{20} = 0,9493	$[\alpha]_\lambda^{20}$	9,74	9,89	8,79	3,30
	$[M]_\lambda$	17,54	17,82	15,84	5,94

Semicarbazon. Es löst sich nur in einer großen Menge siedenden Alkohols und scheidet sich beim Abkühlen als weißes Krystallpulver aus. Schmelzp. 236°. In Eisessig ist es leichter löslich, doch zeigt es dann den Schmelzp. 233°; augenscheinlich wirkt der Eisessig etwas verseifend.

0,1872 g Subst.: 28,5 ccm N (10°, 744 mm).

$C_{13}H_{23}ON_3$ Ber. N 17,72 Gef. N 17,76.

Oxim. Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen weißen Blättchen vom Schmelzp. 95,5°.

0,2233 g Subst.: 14,65 N (12°, 740 mm).

$C_{12}H_{21}ON$ Ber. N 7,18 Gef. N 7,30.

II. Durch Reduktion des Bornylenmethylketones. Das Bornylenmethylketon läßt sich katalytisch mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickelkatalysator leicht und vollständig an der Kohlenstoffdoppelbindung hydrieren. 29 g des ungesättigten Ketones, gelöst in einer Mischung von 300 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser wurden mit 50 g Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt.

Nach 6-stündigem Schütteln waren 3,48 Liter Wasserstoff aufgenommen worden, während sich für H_2 3,61 Liter berechnen, das entspricht 96,2 Proc. der Theorie.[1]) Das Keton wurde in Äther aufgenommen, mehrfach mit Wasser durchgeschüttelt, zur Entfernung des Alkohols, und über Natriumsulfat getrocknet. Der Körper siedete unter 10 mm Druck von 97—103°. Auch er erstarrte im Winter unter 14° allmählich vollständig, bildete aber derbe Nadeln oder plattenförmige Krystalle, welche sich deutlich unterschieden von den feinen Nadeln des mit Zinkmethyl dargestellten Ketones. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zeigte die Verbindung den Siedep. 100,5—100,7° unter 10 mm Druck und den Schmelzp. 25°.

[1]) Sicher wurden 100 Proc. aufgenommen, da beim Verdrängen der Kohlensäure aus dem Schüttelgefäß durch Wasserstoff sehr erhebliche Mengen des letzteren aufgenommen werden können.

0,2383 g Subst.: 0,6982 g CO_2, 0,2364 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O$	Ber. C 79,93	H 11,19
	Gef. „ 79,93	„ 11,10.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	30,40°	39,18°	47,04°	63,45°
d_4^{20} = 0,9539	$[\alpha]_\lambda^{20}$	63,75	82,14	98,62	133,03
	$[M]_\lambda$	114,85	147,99	177,66	239,66

Auch hier war eine Polarisation der verflüssigten unterkühlten Substanz bei 20° möglich. Die Mutterlauge von den Krystallen dieses Ketones wurde sorgfältig untersucht. Das daraus gewonnene Keton erstarrte nach der Destillation unter vermindertem Druck bei viel tieferer Temperatur und blieb bei Zimmertemperatur geschmolzen. Es wurde in verflüssigter Form polarisiert.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,2 dm	α_λ	8,85°	11,13°	13,08°	16,72°
d_4^{20} = 0,954	$[\alpha]_\lambda^{20}$	46,38	58,35	68,55	87,63
	$[M]_\lambda$	83,56	105,13	123,50	157,87

Die beiden auf verschiedenem Wege dargestellten Camphanmethylketone sind außer in der durch Umkrystallisieren erhaltenen reinen festen Form, noch in der bei Zimmertemperatur flüssigen Form polarisiert worden. Liegen in dieser letzteren Gemische der beiden Ketone vor, so müssen die Mischungsverhältnisse in Procenten für die verschiedenen Wellenlängen berechnet, dieselben sein. Es sei:

p_1 = Proc.-Gehalt des einen Körpers mit der spez. Drehung $[\alpha]_1$
p_2 = „ „ andern „ „ „ „ „ $[p]_2$.
Die spez. Drehung der Mischung $[\alpha]_m$ ist dann:

$$1.\quad [\alpha]_m = \frac{p_1[\alpha]_1 + p_2[\alpha]_2}{p_1 + p_2}.$$ [1])

Da $p_1 + p_2 = 100$, so geht die Gleichung über in

$$2.\quad [\alpha]_m = \frac{p_1[\alpha]_1 + (100 - p_1)[\alpha]_2}{100},$$

[1]) Landolt, Das optische Drehungsvermögen. 2. Aufl., S. 213 (1898).

daraus

$$3.\quad p_1 = \frac{100\,([\alpha]_m - [\alpha]_2}{[\alpha]_1 - [\alpha]_2}\,.$$

p_1 und $[\alpha]_1$ seien Proc.-Gehalt und spez. Drehung des reinen durch kat. Reduktion erhaltenen normalen Ketones.

p_2 und $[\alpha]_2$ seien Proc.-Gehalt und spez. Drehung des reinen mit Zinkmethyl dargestellten anomalen Ketones.

In Gleichung 3 die Werte für die D-Linie eingesetzt:

$$p_1 = \frac{100\,(30{,}55^0 - 9{,}89^0)}{(82{,}14^0 - 9{,}89^0)} = \frac{2066}{72{,}25} = 28{,}595 \text{ Proc.}$$

Demnach ist das mit Zinkmethyl dargestellte, nur durch Destillation gereinigte Keton, eine Mischung von 28,6 Proc. der Form (+ A + B) und 71,4 Proc. der Form (+ A − B). Die folgende Zusammenstellung enthält die aus den verschiedenen Wellenlängen berechneten Werte des Gehaltes an normalem Keton (+ A + B) in den beiden untersuchten Gemischen.

		C	D	Hg	F
I.	Bei der Synthese mit Zinkmethyl erhaltenes Gemisch	28,50%	28,60%	28,58%	28,22%
II.	Bei der kat. Reduktion erhaltenes Gemisch . .	67,94	67,09	66,46	65,01

Bei I. stimmen die Werte entsprechend den Versuchsfehlern überein, weniger gut bei II., das ist aber nicht auffallend, da kein einheitlich siedendes Produkt vorlag.

Semicarbazon des Ketones vom Schmelzp. 25°. Feines weißes, in Alkohol schwer lösliches Krystallpulver vom Schmelzp. 228°. (Der Schmelzpunkt des Gemisches der beiden Semicarbazone lag bei 236°.)

0,1445 g Subst.: 22,0 ccm N (9°, 736,6 mm).

$C_{13}H_{23}ON_3$ Ber. N 17,72 Gef. N 17,65.

Oxim des Ketones vom Schmelzp. 25°. Das in Alkohol ziemlich leicht lösliche Oxim bildet schöne weiße Blättchen vom Schmelzp. 112—113°.

0,2289 g Subst.: 14,2 ccm N (9°, 735,5 mm).

$C_{12}H_{21}ON$ Ber. N 7,18 Gef. N 7,18.

Benzylidenverbindungen der beiden Camphanmethylketone (XII).

Die Benzalverbindungen konnten aus den beiden Ketonen genau auf die gleiche Weise erhalten werden wie oben für das Benzylidenbornylenmethylketon beschrieben, nämlich durch Versetzen einer wäßrig-alkoholischen Lösung der berechneten

Mengen Keton und Benzaldehyd mit einigen Tropfen 30-proc. Natronlauge. Beim Stehen begann nach ungefähr 20 Stunden eine reichliche Ausscheidung von Krystallen. Aus beiden Ketonen wurden schöne weiße schmale zugespitzte Blättchen erhalten. Beide zeigten den Schmelzp. 100°; auch ihre Mischung zeigte denselben Schmelzpunkt.

I. Dargestellt aus dem Keton erhalten mit Zinkmethyl.

0,1480 g Subst.: 0,4607 g CO_2, 0,1201 H_2O.

$C_{19}H_{24}O$	Ber. C 85,01	H 9,02
	Gef. „ 84,90	„ 9,08.

II. Dargestellt aus dem Keton erhalten durch kat. Reduktion.

0,1506 g Subst.: 0,4689 CO_2, 0,1207 H_2O.

$C_{19}H_{24}O$	Ber. C 85,01	H 9,02
	Gef. „ 84,91	„ 8,96.

Polarisation.

I. Dargestellt aus dem reinen mit Zinkmethyl erhaltenen Keton.

In Benzol		C	D	Hg	F
Rohr = 1 dm	α_λ	5,37°	6,95°	8,35°	11,14°
p = 10,0 %	$[\alpha]_\lambda^{20}$	60,24	78,00	93,68	124,95
d_4^{20} = 0,8914	$[M]_\lambda$	161,57	209,20	251,33	335,12

II. Dargestellt aus dem reinen durch kat. Reduktion erhaltenen Keton.

In Benzol		C	D	Hg	F
Rohr = 1 dm	α_λ	5,36°	6,92°	8,33°	11,15°
p = 10,0 %	$[\alpha]_\lambda^{20}$	60,11	77,59	93,42	125,05
d_4^{20} = 0,8914	$[M]_\lambda$	161,19	208,10	250,55	335,38

Die Benzylidenverbindung aus dem bei der Darstellung des Ketones mit Camphancarbonsäurechlorid und Zinkmethyl erhaltenen flüssigen Produkt wurde ebenfalls polarisiert.

In Benzol		C	D	Hg	F
Rohr = 1 dm	α_λ	5,28°	6,84°	8,24°	11,01°
p = 10,0 %	$[\alpha]_\lambda^{20}$	59,23	76,74	92,41	123,46
d_4^{20} = 0,8917	$[M]_\lambda$	158,86	205,80	247,82	331,10

Anhang.

Das früher von H. Rupe und J. Brin dargestellte *Camphancarbinol*[1]), sowie das daraus durch Wasserabspaltung gewonnene *Methylencamphan* sind bisher noch nicht optisch untersucht worden.

Camphancarbinol		Polarisation			
		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	7,52°	9,47°	11,14°	14,33°
d_4^{20} = 0,9601	$[\alpha]_\lambda^{20}$	15,66	19,73	23,21	29,86
	$[M]_\lambda$	26,33	33,18	39,04	50,14

Methylencamphan		Polarisation			
		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_{20}	− 0,08	− 0,11	− 0,10	− 0,15

[1]) Helv. chim. acta VII, 510 (1924).

CURRICULUM VITAE.

Am 24. Sept. 1899 wurde ich, (Walter) Ernest Kopp in Genf geboren, als Sohn des Ernst Kopp, Zollbeamter von Basel und der Luise, geborene Gysin. In meinem dritten Lebensjahr übersiedelten meine Eltern nach Basel, wo ich Primar-, untere und obere Realschule besuchte und im Herbst 1918 an letztgenannter die Maturität bestand.

Seit Oktober 1918 bin ich an der Universität Basel immatrikuliert. Ich arbeitete zuerst an der Anstalt für anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Fichter, wo ich Ende Wintersemester 1920/21 das anorganisch-physikalisch-chemische Vorexamen bestand. Hierauf studierte ich an der organischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe und im Wintersemester 1921/22 assistierte ich bei ihm in der Hauptvorlesung. Anfangs Sommersemester 1922 bestand ich das organisch-chemische Vorexamen, worauf ich die vorliegende Arbeit unter der Leitung meines verehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. H. Rupe begann und sie Ende Wintersemester 1923/24 abschliessen konnte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, E. Bernoulli, Fichter, Hagenbach, Kreis, Ruggli, Rupe, Senn, Schmid, Weiss, Zender, Zickendraht.

Allen diesen Herren danke ich für ihre Anregungen und Förderungen, im besondern meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Rupe für seine Hilfe und Ratschläge, die er mir zur Ausarbeitung meiner Dissertation gab.